

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 596 273 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
06.05.1998 Patentblatt 1998/19

(51) Int Cl.⁶: C23G 1/08, C25D 1/06

Geht nur in ES

(21) Anmeldenummer: 93116251.5

(22) Anmeldetag: 07.10.1993

(54) **Mittel zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen sowie
Verwendung des Mittels**

Product for pickling surfaces of chromium-nickel steel or chromium steel and its use

Produits de décapage de surfaces d'aciers au chromenickel ou d'aciers du chrome et leur utilisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: 02.11.1992 DE 4237021

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.05.1994 Patentblatt 1994/19

(73) Patentinhaber: POLIGRAT GmbH
81829 München (DE)

(72) Erfinder:
• Abedian, Razmik
D-81669 München (DE)
• Plesslinger-Schweiger, Siegfried
D-85591 Vaterstetten (DE)

(74) Vertreter: Brandes, Jürgen, Dr. rer. nat. et al
Wuesthoff & Wuesthoff
Patent- und Rechtsanwälte
Schweigerstrasse 2
81541 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 505 606
US-A- 3 010 854

GB-A- 891 670
US-A- 3 785 866

- DATABASE WPI Derwent Publications Ltd.,
London, GB; AN 87-018613 & JP-A-61 276 999
(NIPPON STEEL)
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 80
(C-409)(2527) 11. März 1987 & JP-A-61 235 581
(UYEMURA & CO) 20. Oktober 1986

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 596 273 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen, welches Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen und Fe(III)-Ionen enthält. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines entsprechenden Mittels in einem elektrochemischen und/oder chemischen Verfahren zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen oder Nickelstählen.

Im Stand der Technik bekannte Beiz- und Reinigungsmittel für Chromnickel- und Chromstähle enthält gewöhnlich eine aktive Säure sowie eine inhibierende bzw. oxidierende Komponente. Als aktive Komponenten gelangen Schwefelsäure, Salzsäure und/oder Flußsäure zum Einsatz. Als inhibierende bzw. oxidierende Komponente dient in der Regel Salpetersäure.

Diese Mittel werden sowohl flüssig in Tauchbädern oder als Rieselbeizen als auch verdickt zu streich- oder sprühfähigen Pasten zur lokalen Schweißnahtbehandlung oder Behandlung großflächiger freistehender Werkstücke eingesetzt. Das Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen ist die Voraussetzung für die gewünschte Korrosionsbeständigkeit dieser Werkstoffe.

Der Beizvorgang dient unter anderem dazu, Verunreinigungen durch Fremdmetalle (z. B. Ferritkontamination) zu beseitigen. Darüberhinaus geht es darum, in Folge einer Wärmebehandlung oder beim Schweißen entstandenen Zunder oder Anlauffarben sowie organische Verunreinigungen zu beheben und eine metallisch reine Oberfläche zu schaffen. Diese ist die Voraussetzung dafür, daß sich anschließend aus dem Chromgehalt der Legierung und dem Sauerstoff der Umgebung eine geschlossene, korrosionsbeständige Chromoxidschicht auf der Werkstückoberfläche ausbilden kann. Erst diese bildet die Grundlage für die gewünschte Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe.

Beizmittel nach dem Stand der Technik enthalten in der Regel Flußsäure als aktive und Salpetersäure als oxidierende Komponente. Die Salpetersäure inhibiert darüberhinaus den Angriff der Flußsäure auf die Metalloberfläche, so daß sich dieser Angriff überwiegend auf die Oxide und metallischen Verunreinigungen richtet und somit die Auflösung der Oxide gefördert wird.

Sowohl Flußsäure als auch Salpetersäure stellen bei ihrer Anwendung in Beizmitteln nach dem Stand der Technik eine besondere Gefährdung für Bedienungspersonal als auch die Umwelt dar. Deshalb ist deren Anwendung strengen gesetzlichen Auflagen hinsichtlich der Arbeitssicherheit aber auch der Umweltbelastungen unterworfen.

Es besteht ein steigendes Bedürfnis nach Chromstahl und Chromnickelstahl mit einer besonderen Korrosionsbeständigkeit. Diese Korrosionsbeständigkeit sollte aber durch ein Beizen erzielbar sein, bei dem sowohl die Gefährdung der Umwelt als auch des Bedienungspersonals minimiert wird.

Aus der DE-A-3 742 367 ist ein Beizmittel bekannt, in dem die Flußsäure durch Fluorkieselsäure ersetzt ist. Voraussetzung für die Wirksamkeit dieses Beizmittels ist aber ein Gehalt von 10 bis 30 Gew.-% Salpetersäure. Dieses Mittel weist zwar nicht die Giftigkeit der sonst im Stand der Technik verwendeten Beizmittel auf, jedoch ergeben sich beim Einsatz diverse Nachteile.

Bei der Anwendung dieses Mittels entstehen nämlich hochgiftige nitrose Gase, die eine sorgfältige Erfassung und Behandlung der Abluft sowie einen entsprechenden Schutz des Bedienungspersonals erforderlich machen. Darüberhinaus enthalten die beim Abspülen der gebeizten Oberflächen anfallenden Spülwässer neben Nitrat noch giftiges Nitrit, welches eine aufwendige Entgiftung/Entfernung im Rahmen der ordnungsgemäßen Behandlung der Abwässer erfordert.

Aus der US-A-947 067 ist ein Verfahren zum Beizen von Nickelkupferlegierungen bekannt. Bei diesem Beizverfahren werden neben Schwefelsäure Eisen(III)-Salze eingesetzt. Die verwendete Beizlösung aus einer freien Säure und dem Eisensalz bewirkt, daß die Oxide des Nickels und Kupfers von der Oberfläche des Metalls entfernt werden und zugleich die Ausfällung von Kupfer, welches sich von der Metalloberfläche abgelöst hat, durch Nickel verhindert wird.

Die EP-A-0 501 867 offenbart ein Verfahren zur Behandlung von Stählen, bei dem als Beizmittelbestandteile unter anderem Schwefelsäure oder Phosphorsäure zusammen mit Eisenionen vorgeschlagen werden. Bei dem Verfahren kommt es vor allem darauf an, das Redox-Potential des Behandlungsbades auf einem bestimmten Wert zu halten. Nach dem einzigen Ausführungsbeispiel wird als Säure Fluorwasserstoff mit einer Konzentration von 80 g/l verwendet.

Aus der EP-A-0 505 606 ist ein Verfahren zum Beizen von rostfreiem Stahl bekannt, in dem neben Schwefelsäure und Eisen³⁺-Ionen die HF-Konzentration mindestens 40 g/l betragen muß. Zusätzlich ist als Oxidationsmittel H₂O₂ erforderlich. Schließlich ist auch bei diesem Verfahren das Redox-Potential der Behandlungslösung auf einem bestimmten Wert zu halten.

Aus der US-A-3 785 866 ist ein Beizmittel bekannt, das insbesondere zum Beizen von Zinkoberflächen geeignet ist. Dieses Beizmittel kann neben anderen Säuren als Protonen-liefernde Quelle Fluorborsäure enthalten. Insbesondere kann ein solches Beizmittel Eisen(III)-Sulfat, Fluorborsäure und Schwefelsäure enthalten. Aus der JP-A-61 276 999 ist bekannt, daß einem Beizmittel für Chrom enthaltende Stähle, das 20-400 g/l Schwefelsäure enthält, bestimmte Zusätze, wie beispielsweise Natriumfluorborat oder Ammoniumfluorborat zugegeben werden können. Aus der US-A-3 010 854 ist ein Verfahren zum Beizen von rostfreiem Stahl bekannt, wobei eine Lösung, die Salpetersäure, Phos-

phorsäure und Fluorsilikate enthält, eingesetzt wird. Die Fluorsilikate können auch durch HBF_4 ersetzt werden.

Das Problem der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Mittel zum Beizen und/oder Reinigen der Oberflächen von Chromnickelstählen und Chromstählen bereitzustellen, das die Umweltbelastungen und Gefährdungen durch die im Stand der Technik bekannten Mittel mit Salpetersäure und Flußsäure vermeidet bzw. vermindert.

Ein solches Mittel soll aber zugleich den Anforderungen an derartige Mittel beim Reinigen und Beizen genügen. Hierbei kommt es unter anderem darauf an, daß die Wirkung des Mittels sich weitgehend auf die unerwünschten Oxidbeläge und Verunreinigungen richtet. Das Aussehen und die Struktur der metallischen Oberfläche soll dabei aber zugleich weitestgehend erhalten bleiben.

Dieses Problem wird durch ein Mittel zum Beizen von Oberflächen von Chromnickelstählen und Chromstählen gelöst, welches Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen und Fe(III) -Ionen enthält, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es Fluorborsäure in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% sowie höchstens 0,5 Gew.-% Flußsäure enthält, wobei die Konzentration an Fe(III) -Ionen (berechnet als Eisen(III)-Sulfat) 0,5 - 5 Gew.-% beträgt.

Bei diesem erfindungsgemäßen Mittel kann auf Salpetersäure sowie Flußsäure vollständig verzichtet werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Fe(III) -Ionen vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze mit einer Konzentration von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%. Als wasserlösliche Salze eignen sich Eisen(III)-Sulfat, Eisen(III)-Citrat oder Eisen(III)-Acetylacetonat.

Die Fluorborsäure hat sich in wäßriger Lösung mit einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gew.-% bewährt. Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß mittels der Fluorborsäure eine schnellere und gründlichere Beizwirkung erzielt wird als mit Fluorkieselsäure.

Neben der Fluorborsäure können die erfindungsgemäßen Mittel aber auch Flußsäure (HF) in einer Konzentration von bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 0,4 Gew.-%, enthalten. Dabei stellt sich eine Verstärkung der Beizwirkung ein. Dies ist häufig insbesondere erforderlich bei Edelstählen mit höheren Anteilen an Nickel, Chrom, sowie Molybdän, da diese in der Regel schwerer lösliche Zunderschichten aufweisen. Da die Flußsäure hier aber nur in sehr geringen Konzentrationen verwendet wird, treten die Nachteile des Standes der Technik nicht im gleichen Maße wie dort auf. Insbesondere ist aber auch kein Zusatz von Salpetersäure erforderlich. Das Produkt ist somit gemäß Gefahrstoffverordnung ungiftig.

Üblicherweise enthält das Mittel zum Beizen und/oder Reinigen von Metalloberflächen eine Säure oder Säuren sowie deren Mischungen in Konzentrationen von 2 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 35 Gew.-%. Diese Säuren, neben der Schwefelsäure insbesondere Phosphorsäure und Amidosulfonsäure, dienen im wesentlichen zur Auflösung von Anlauffarben in Wärmeeinflußzonen und Zunderschichten im Schweißnahtbereich.

Daneben können weitere anorganische und/oder organische Säuren in den erfindungsgemäßen Mitteln zum Einsatz gelangen. Es hat sich eine wirkungsmäßige Verbesserung der Mittel gezeigt, wenn zusätzlich 0,1 bis 30 Gew.-% substituierte oder unsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Polycarbonsäuren verwendet werden. Von diesen Säuren gelangen vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% zum Einsatz. Bei den substituierten und unsubstituierten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen handelt es sich beispielsweise um:

Zitronensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Glukonsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Essigsäure, Propansäure, etc.

Darüberhinaus können aber auch Polycarbonsäuren wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure zum Einsatz gelangen. Weiterhin können Derivate der vorstehend genannten Säuren bzw. Polysäuren verwendet werden, so wie Hexansäurediamid und Bernsteinsäurediamid und deren Mischungen.

Weiterhin kann die Anwesenheit von Chelatbildnern die Beizwirkung erfindungsgemäßer Mittel verbessern. Als Chelatbildner können vorteilhaft Phosphonsäuren, insbesondere Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure oder Morpholinomethandiphosphonsäure, bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt werden.

Darüberhinaus können die erfindungsgemäßen Mittel ein Oxidationsmittel zur Autoxidation von Zunderschichten enthalten, bevorzugt sind diese Oxidationsmittel in Mengen von 1 bis 3 Gew.-%. Hierzu können erfindungsgemäß eine oder mehrere nitrosubstituierte aromatische Verbindungen mit einer oder mehreren NO_2 -Gruppen gebunden an den aromatischen Ringkern neben einer wasserlöslichmachenden Gruppe, ebenfalls gebunden an einen aromatischen Kern, wie beispielsweise Natrium-m-Nitrobenzolsulfonat oder m-Nitrobenzolsulfonsäure verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können darüberhinaus die üblichen Mengen an Tensiden enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können sowohl flüssig als Tauch- und Rieselbeize aber auch verdickt durch ein geeignetes Verdickungsmittel wie Bariumsulfat, Aerosil, Luminsäure, etc. als streich- oder sprühfähige Beizpaste vorliegen. Die Mittel arbeiten besonders gut im Temperaturbereich von 10°C bis 80°C .

Typischerweise setzen sich die erfindungsgemäßen Mittel wie folgt zusammen:

15-35 Gew.-%	Schwefelsäure oder Schwefelsäure/Phosphorsäuremischung
0,5-3 Gew.-%	Eisen(III)-Salze, berechnet als Eisen(III)-Sulfat
0,1-5,0 Gew.-%	Fluorborsäure

und gegebenenfalls

0,2-0,4 Gew.-% Flußsäure

5 Als weitere Bestandteile haben sich bewährt (jeweils einzeln oder in Kombination):

0,1-10 Gew.-% substituierte oder unsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder entsprechende Polycarbonsäuren

10 0,1-5 Gew.-% Chelatbildner

1-3 Gew.-% Oxidationsmittel

15 Als weitere Bestandteile können auch Tenside in Konzentrationen von 0,1-2 Gew.-% vorhanden sein. Der Rest (auf 100 Gew.-%) besteht dann gegebenenfalls aus weiteren starken Säuren - mindestens 10 Gew.-%, beispielsweise Phosphorsäure - und/oder an sich bekannten Verdickungsmitteln.

Gegenstand der Erfindung ist darüberhinaus die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels in einem elektrochemischen und/oder chemischen Verfahren zum Beizen von Oberflächen von Chromnickelstählen und Chromstählen. Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, wenn in einem elektrochemischen Verfahren mit einer anodischen Stromdichte von 0,2 bis 30 A/dm² gearbeitet wird.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere zur Entzunderung von metallischen Oberflächen eingesetzt werden, wobei sich weitere elektrochemische Behandlungsschritte wie zum Beispiel Elektropolieren anschließen können.

25 Die Erfindung stellt nun ein umweltschonendes und die Gesundheit weniger gefährdendes Mittel zum Beizen und/oder Reinigen von metallischen Oberflächen bereit. Als besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Mittels bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt sich, daß hinsichtlich der erforderlichen Beizwirkung eine deutliche Verkürzung der Beizezeit erhalten werden kann.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

30 In den folgenden Beispielen wurden jeweils 10 x 10 cm Edelstahlbleche, die über ihren Querschnitt eine Schweißnaht aufwiesen, mit unterschiedlichen Mitteln in unterschiedlicher Weise behandelt.

Beispiel 1

35 Es wurde ein Edelstahlblech mit einer Schweißnaht (10 x 10 cm) jeweils 20, 30 und 40 Minuten bei 23°C in folgende Zusammensetzung eingetaucht:

Zusammensetzung	
Phosphorsäure 85%ig	16,5 Gew.%
Schwefelsäure 96%ig	31,0 Gew.%
40 Eisen(III)-Sulfat	1,4 "
Amidosulfonsäure	1,0 "
Butylglycol	2,0 "
I-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	2,0 "
45 Tetrafluoroborsäure 100%ig	1,7 "
Netzmittel	0,2 "
Zitronensäure	0,5 "
Natriumsalz der m-Nitrobenzolsulfonsäure	1,8 "
50 Wasser	41,9 "
Summe	100,0 Gew.%

Es zeigte sich, daß sowohl die Schweißnaht als auch die Wärmeeinflußzone bereits nach 20 Minuten zunderfrei war.

55 Selbst bei einer 40minütigen Behandlung der metallischen Oberfläche wurde der Grundwerkstoff nicht angegriffen.

Unter gleichen Bedingungen wurden mit der folgenden Lösung identische Ergebnisse erhalten.

Zusammensetzung 2	
Phosphorsäure 85%ig	16,0 Gew.%
Schwefelsäure 96%ig	32,0 "
Eisen(III)-Sulfat	1,9 "
Netzmittel	0,2 "
Butylglycol	3,0 "
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	0,5 "
Natriumsalz der m-Nitrobenzolsulfonsäure	2,3 "
Bernsteinsäurediamid	1,0 "
Tetrafluorborsäure 100%ig	1,7 "
Wasser	41,4 "
Summe	100,0 Gew.%

Beispiel 2

In die folgende Zusammensetzung wurden wiederum Edelstahlbleche (mit Schweißnaht) allerdings über 20 und 30 Minuten bei 40°C getaucht.

Zusammensetzung 3	
Phosphorsäure 85%ig	24,0 Gew.%
Schwefelsäure 96%ig	18,0 "
Amidosulfonsäure	3,0 "
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	3,0 "
Butylglycol	1,0 "
Natriumsalz der m-Nitrobenzolsulfonsäure	2,0 "
Eisen(III)-Sulfat	0,8 "
Tetrafluorborsäure 100%ig	1,7 "
Wasser	46,3 Gew.%
	100,0 Gew.%

Auch bei diesem Beispiel zeigte sich, daß nach 20 Minuten die Schweißnaht und die Wärmeeinflußzone vollständig entzundert war. Trotz der höheren Temperatur von 40°C wurde hier der Grundwerkstoff auch nach 30 minütiger Behandlung kaum angegriffen.

Vergleichsbeispiel

Edelstahlbleche wie zuvor wurden mit einer Zusammensetzung gemäß der DE 37 42 367 A1 behandelt (Beispiel 1). Die Edelstahlbleche mit Schweißnaht wurden jeweils 30, 60, 120 und 180 Minuten bei 23°C gebeizt. Das Beizmittel gemäß dem Stand der Technik hatte folgende Zusammensetzung.

Salpetersäure (100 %)	18 Gew.%
Fluorkieselsäure (100 %)	6 "
Wasser	75,09 "
Tensid	0,01 "
Polysaccharid	0,90 "

Selbst nach 30 und nach 60 Minuten konnte noch deutlich Zunder auf der Schweißnaht und der Wärmeeinflußzone beobachtet werden. Auch eine 180minütige Behandlung mit dieser Lösung nach dem Stand der Technik ergab noch etwas Zunderreste und Verfärbungen auf der Schweißnaht und der Wärmeeinflußzone.

Patentansprüche

1. Mittel zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen, welches Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen und Fe(III)-Ionen enthält,
dadurch **gekennzeichnet**, daß es Fluorborsäure in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% sowie höchstens 0,5 Gew.-% Flußsäure enthält, wobei die Konzentration an Fe(III)-Ionen (berechnet als Eisen(III)-Sulfat) 0,5 - 5 Gew.-% beträgt.
2. Mittel gemäß Anspruch 1,
dadurch **gekennzeichnet**, daß es weitere anorganische und/oder organische Säuren enthält.
3. Mittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch **gekennzeichnet**, daß es Flußsäure (HF) in einer Konzentration von 0,2 bis 0,4 Gew.-% enthält.
4. Mittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch **gekennzeichnet**, daß es von 2 bis 70 Gew.-% Schwefelsäure, Phosphorsäure und/oder Amidosulfonsäure enthält.
5. Mittel gemäß Anspruch 1,
dadurch **gekennzeichnet**, daß es 0,1 bis 30 Gew.-% substituierte oder unsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Polycarbonsäuren enthält.
6. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch **gekennzeichnet**, daß es ein Oxidationsmittel enthält.
7. Mittel gemäß Anspruch 6,
dadurch **gekennzeichnet**, daß es als Oxidationsmittel eine oder mehrere nitrosubstituierte aromatische Verbindungen enthält.
8. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch **gekennzeichnet**, daß es Chelatbildner enthält.
9. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch **gekennzeichnet**, daß es Tenside enthält.
10. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in einem elektrochemischen und/oder chemischen Verfahren zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen oder Chromstählen.
11. Verwendung nach Anspruch 10, in einem elektrochemischen Verfahren, das mit einer anodischen Stromdichte von 0,2 bis 30 A/dm² arbeitet.

Claims

1. Composition for pickling the surface of chromium-nickel steels and chromium steels, which contains sulphuric acid, phosphoric acid or mixtures thereof and Fe(III) ions, characterized in that it contains fluoroboric acid in a concentration of from 0.1 to 5% by weight and also at most 0.5% by weight of hydrofluoric acid, in which the concentration of Fe(III) ions (calculated as iron(III) sulphate) is 0.5-5% by weight.
2. Composition according to Claim 1, characterized in that it contains further inorganic and/or organic acids.
3. Composition according to either of the preceding claims, characterized in that it contains hydrofluoric acid (HF) in a concentration of from 0.2 to 0.4% by weight.
4. Composition according to any of the preceding claims, characterized in that it contains from 2 to 70% by weight of sulphuric acid, phosphoric acid and/or sulphamic acid.
5. Composition according to Claim 1, characterized in that it contains from 0.1 to 30% by weight of substituted or

unsubstituted carboxylic acids having from 1 to 6 carbon atoms or polycarboxylic acids.

6. Composition according to any of Claims 1 to 5, characterized in that it contains an oxidizing agent.
- 5 7. Composition according to Claim 6, characterized in that the oxidizing agent present comprises one or more nitro-substituted aromatic compounds.
8. Composition according to any of Claims 1 to 7, characterized in that it contains chelating agents.
- 10 9. Composition according to any of Claims 1 to 8, characterized in that it contains surfactants.
10. Use of a composition according to any of Claims 1 to 9 in an electrochemical and/or chemical process for pickling the surface of chromium-nickel steels or chromium steels.
- 15 11. Use according to Claim 10 in an electrochemical process which operates at an anodic current density of from 0.2 to 30 A/dm².

Revendications

- 20 1. Produit de décapage de la surface d'aciers au chrome-nickel et d'aciers au chrome, qui contient de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique ou leurs mélanges et des ions Fe(III),
caractérisé par le fait qu'il contient de l'acide fluoroborique dans une concentration de 0,1 à 5% en poids ainsi qu'au maximum 0,5% en poids d'acide fluorhydrique, la concentration en ions (Fe(III)) (calculée sous la forme sulfate de fer(III)) valant 0,5-5% en poids.
- 25 2. Produit selon la revendication 1,
caractérisé par le fait qu'il contient d'autres acides non organiques et/ou organiques.
- 30 3. Produit selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé par le fait qu'il contient de l'acide fluorhydrique (HF) dans une concentration de 0,2 à 0,4% en poids.
- 35 4. Produit selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé par le fait qu'il contient de 2 à 70% en poids d'acide sulfurique, d'acide phosphorique et/ou d'acide amidosulfonique.
- 40 5. Produit selon la revendication 1,
caractérisé par le fait qu'il contient de 0,1 à 30% en poids d'acides carboxyliques contenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou d'acides polycarboxyliques, ayant ou non fait l'objet d'une substitution.
- 45 6. Produit selon l'une des revendications 1 à 5,
caractérisé par le fait qu'il contient un agent d'oxydation.
7. Produit selon la revendication 6,
caractérisé par le fait que comme agent d'oxydation il contient un ou plusieurs composés aromatiques ayant subi une substitution par le groupement nitro.
- 50 8. Produit selon l'une des revendications 1 à 7,
caractérisé par le fait qu'il contient des chélateurs.
9. Produit selon l'une des revendication 1 à 8,
caractérisé par le fait qu'il contient des tensides.
- 55 10. Emploi d'un produit selon l'une des revendications 1 à 9, dans un procédé électrochimique et/ou chimique pour décaper la surface d'aciers au chrome-nickel ou d'aciers au chrome.
11. Emploi selon la revendication 10, dans un procédé électrochimique qui travaille avec une densité de courant

anodique de 0,2 à 30 A/dm².

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

© 2002 MicroPatent

MicroPatent® Inpadoc Legal Status Report (Single Patent)**1. DE59308502C0 19980610 MITTEL ZUM BEIZEN DER OBERFLAECHE VON
CHROMNICKELSTAEBLEN UND CHROMSTAEBLEN SOWIE
VERWENDUNG DES MITTELS**

Assignee/Applicant: POLIGRAT GMBH, 81829 MUENCHEN, DE, DE
Inventor(s) w/ country : ABEDIAN, RAZMIK, D-81669 MUENCHEN, DE,
DE; PISSLINGER-SCHWEIGER, SIEGFRIED, D-85591 VATERSTETTEN, DE,
DE

Priority (No,Kind,Date) : DE 93 59308502 A 931007 A; DE 92 4237021
A 921102 A

Application(No,Kind,Date): 93 59308502 A 19931007

IPC(6): C23G00108, C25D00106

Legal Status:

Date	+/-	Code	Description
19980610		REF	EP 596273 P 19980610
19990602	(+)	8364	NO OPPOSITION DURING TERM OF OPPOSITION
19991209	(-)	8339	CEASED/NON-PAYMENT OF THE ANNUAL FEE

© 2002 MicroPatent

MicroPatent® Inpadoc Legal Status Report (Single Patent)**1. EP596273B1 19980506 PRODUCT FOR PICKLING SURFACES OF CHROMIUM-NICKEL STEEL OR CHROMIUM STEEL AND ITS USE****Assignee/Applicant:** POLIGRAT GMBH, DE**Inventor(s) w/ country :** ABEDIAN, RAZMIK, DE; PIESSLINGER-SCHWEIGER, SIEGFRIED, DE**Priority (No,Kind,Date) :** DE 92 4237021 A 921102 A**Application(No,Kind,Date):** 93 93116251 A 19931007**IPC(6):** C23G00108, C25D00106**Language of Document:** GER**Legal Status:**

Date	+/-	Code	Description
19921102		AA	PRIORITY (PATENT APPLICATION) DE 1992 4237021 A 19921102
19931007		AE	EP-APPLICATION EP 1993 93116251 A 19931007
19940511	(+)	A1	PUBLICATION OF APPLICATION WITH SEARCH REPORT
19940511	(+)	AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES IN AN APPLICATION WITH SEARCH REPORT: A1 AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE
19940518	(+)	17P	REQUEST FOR EXAMINATION FILED 940323
19940817	(+)	17Q	FIRST EXAMINATION REPORT 940705
19940831		RAP1	APPLICANT REASSIGNMENT (CORRECTION) POLIGRAT - HOLDING GESELLSCHAFT MBH
19980304		RAP1	APPLICANT REASSIGNMENT (CORRECTION) POLIGRAT GMBH
19980506	(+)	AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES MENTIONED IN A PATENT SPECIFICATION: B1 AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE
19980506	(+)	B1	PATENT SPECIFICATION
19980506	(+)	REF	IN AUSTRIA REGISTERED AS: AT 165876 R 19980515
19980514	(+)	ITF	IT: TRANSLATION FOR A EP PATENT FILED STUDIO CIONI & PIPPARELLI
19980515	(+)	CH:EP	CH: ENTRY IN THE NATIONAL PHASE
19980610		REF	CORRESPONDS TO: DE 59308502 P 19980610
19980616		ES:FG2A	ES: DEFINITIVE PROTECTION
19980715	(+)	GBT	GB: TRANSLATION OF EP PATENT FILED (GB SECTION 77(6)(A)/1977) 980623
19980828	(+)	ET	FR: TRANSLATION FILED
19990215	(+)	DK:T3	DK: TRANSLATION OF EP PATENT
19990428	(+)	26N	NO OPPOSITION FILED
19990430	(-)	BERE	BE: LAPSED 19981031 *POLIGRAT G.M.B.H.
19990526	(-)	GBPC	GB: EUROPEAN PATENT CEASED THROUGH NON-PAYMENT OF RENEWAL FEE 981007
19990615	(-)	CH:PL	CH: PATENT CEASED
19990628	(-)	EUG	SE: EUROPEAN PATENT HAS LAPSED 93116251.5
19990701	(-)	NLV4	NL: LAPSED OR ANULLED DUE TO NON-PAYMENT OF THE ANNUAL FEE 19990501
19990730	(-)	FR:ST	FR: LAPSED
20000119	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE GB 19981007
20000216	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE GB 19981007
20000216	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE LU 19981031

20000607	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE BE 19981031
20000607	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE GB
			19981007
20000607	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE LU 19981031
20000614	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE AT 19981007
20000614	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE BE 19981031
20000614	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE GB
			19981007
20000614	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE LU 19981031
20001227	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE AT 19981007
20001227	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE BE 19981031
20001227	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE CH
			19981031
20001227	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE GB
			19981007
20001227	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE LI 19981031
20001227	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE LU 19981031
20011219	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE AT 19981007
20011219	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE BE 19981031
20011219	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE CH
			19981031
20011219	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE GB
			19981007
20011219	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE LI 19981031
20011219	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE LU 19981031
20011219	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE SE 19981008
20020204	(-)	DK:EBP	DK: PATENT LAPSED

MicroPatent® Family Lookup

Stage 1 Patent Family - "Complex"		Priorities and Applications	
CC DocNum	KD PubDate	CC AppNum	KD AppDate
<input checked="" type="checkbox"/> AT 165876	E 19980515	AT 93116251 DE 4237021	EP 19931007 A 19921102
<input checked="" type="checkbox"/> DE 4237021 <i>clerk</i>	C1 19940210	DE 4237021	A 19921102
<input checked="" type="checkbox"/> DE 59308502 <i>el.</i>	C0 19980610	DE 4237021 DE 59308502	A 19921102 A 19931007
<input checked="" type="checkbox"/> DK 596273	T3 19990215	DE 4237021 DK 93116251	A 19921102 A 19931007
<input type="checkbox"/> EP 596273	A1 19940511	DE 4237021 EP 93116251	A 19921102 A 19931007
<input type="checkbox"/> EP 596273	B1 19980506	DE 4237021 EP 93116251	A 19921102 A 19931007
<input type="checkbox"/> ES 2114991	T3 19980616	DE 4237021 ES 93116251	A 19921102 EP 19931007
7 Publications found.			
Add Selected Documents to Order		Display the Extended Patent Family	

published in V. ref.!